母 公 開 特 許 公 報 (A) ■ 昭63 - 27829

	(S) (nt.	CI,		識別記号	庁内整理番号		49公開	昭和63年(19	88)2月5日
_	G	03	C	1/00	303	7267 - 2 H 8205 - 2 H				
	G	03	F	9/00	3.3.3	B-7124-2H	等查請求	未請求	発明の数 3	(全9頁)

9発明の名称 レジスト組成物およびその使用

> の特 頭 四62-145454

ΩH; 图 昭62(1987)6月12日

優先梅主張

60 等明者 ジェームズ・ピンセン

アメリカ合衆国、ニユーヨーク州、クリフトン・パーク、 ト・クリベロ カールトン・ロード、756番

マイケル・ジョセフ・ アメリカ合衆国、ニユーヨーク州、アルバニイ、ジョリア ン・ナンバー3、ジョンストン・ロード、40首

⊕ 発明者 ジニリア・ラム・リー アメリカ合衆国、ニユーヨーク州、スケネクタディ、リバ ー・ロード、2456番

の出 頭 人 ゼネラル・エレクトリ ツク・カンパニイ

アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ イ、リバーロード、1番

卸代 理 人 弁理士 生沼 . 徳二

1. 発明の名称

レジスト組成物およびその使用

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) 有模溶媒100重量部、ならびに、
 - (B) (1) 平均分子量が200~20. 000であり水または水性塩器に可溶性 の有機ポリマー100重量部、
 - (前)水または水性塩基に不溶性 で湯点が少なくとも100℃の、(1) 用の溶解禁止剤である、酸に不安定な基 で面換された単純な化合物 5 ~ 1 0 0 重 量弱、および、
 - (ii) 有効量のアリールオニウム

からなる固形分5~85重量原 からなるレジスト組成物。

(2) 有限ポリマーがノボラック母指であるこ とを特徴とする特許環状の範囲第1項に記載のス ピンまたは溶液注型可能な組成物。

- (3) 塾に対して不安定な基で置換された溶解 禁止剤が単純な化合物の第三級プチルニステルで あることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記べ 証のスピンまたは溶液注型可能な組成物。
- (4) アリールオニウム塩がスルホニウム塩で あることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記 型のスピンまたは溶液注型可能な観戒物。
- (5) アリールオニウム塩がヨードニウム塩で あることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記 截のスピンまたは溶液注型可能な組成物。
- (6) 光増感剤を含有することを特徴とする符 許謀求の範囲第1項に記載のスピンまたは常流症 型可能な組成物。
- (1)溶解禁止剤がアリール t プチルニーテ ルであることを特徴とする特許コ次の範囲第1項 に記載のスピンまたは溶液注型可能な組成物。
- (8) 溶解禁止剤がアリールセーブチルカーボ ネートであることを特徴とする特許可求の範囲第 1.項に記載のスピンまたは溶液注度可能な頻成物。
 - (9) オニウム塩がヘキサフルオロアンチモン

数トリフェニルスルホニウムであることを特徴と する特許環状の範囲第1項に記載のスピンまたは 点線注載可能は相談物。

- (10) オニウムはがヘキサフルオロリン酸ジ - フェニル・4 - チオフェノキシフェニルスルホニ ウムであることを所改とする特許請求の範囲第1 項に記載のスピンまたに溶液性型可能な組成物。
 - (11) オニウムだがヘキサフルオロリン酸 4 -メトキシフェニルフェニルヨードニウムである ことを構成とする特許料束の範囲第1項に足数の スピンまたは複雑性型可能な組成物。
 - (12) オニウムだがトリフルオロメクンスル ホン数4-メトキシフェニルフェニルヨードニウ 上であることを特徴とする特许環状の範囲第1項 に記載のスピンまたは溶液性型可能な組成物。
 - (13) パターン化されたレジスト基板複合体 の製造方法であって、
 - (i) 基板をレジスト組成物で処理してレジスト - 基板塩合体を作成し、
 - (ii) レジストー型板设合体を約35℃~180

ての範囲の温度にベーキングし、

- (前)適用されたレジストをパターン化された様式で照射し、
- (N) 照射されたレジストを約35℃~185℃ の原則の温度に加熱し.
- (v) 煎射されたレジストを贝及してパターン化されたレジスト基板収合体を生成せしめる。 ことからなっており、
- レジスト組成物が下記の成分からなる方法:
- (A)有限溶成100重量器、ならびに、
- (B) (a) 平均分子量が200~20.000 であり水または水性塩基に可溶性の有限ポリマー 100 取量節、
- (b) 水または水性塩基に不溶性で源点が少なくとも100での、(a) 用の溶解禁止剤である。 酸に不安定な基で変換された単純な化合物 5~100度量額、および
- (c) 有効量のアリールオニウム塩 からなる固形分5~85重量額。
- (14)特許請求の範囲第13項に記載の方法

によって製造された、延収とレジスト組成物から たる複合体。

- (15) 基板がシリコンウェハであることを特徴とする特許環状の範囲第14項に記録の複合体。
- (16) 基板が第一クラッド積層外であること を特徴とする特許可求の範囲第14項に記載の複合体。
- 3. 発明の詳細な説明

発明の背景

本鬼明以前には、トンブソン(Thospson)らによって1983年アメリカ化学会(Aserican Chesic al Society)、ACS第219シンポジウム(ACS Sysposius Series 219)、第111頁、「マイクロリングラフィー入門(Introduction to Hierol Integraphy)」に示されているこうに、海媒は上に基づくノポラックをベースとするポツ度レジストに一般に、徐彦な水性度基による現像に対してノボラック関係を不溶性にするための溶解が出してノボラック関係を不溶性にするための溶解が出していた。これらジアソナフトキノンは感料の応

に転位を受け、レジストの商光した高分に指摘水 性塩基に対して可能性になる。これらのホトレジ ストに広く使われているが過まにジアゾナフトキ ノンに特有の吸収に基づく366nmより長い近 毎米(UV)に限られている。

イトー(Ito) らの米国特許第4. 4 9 1. 8 2 8 号に世界されているように、光間始期としてジアリールヨードニウム塩類またはトリアリールスルホニウム塩類でいるとその情景として返りと気候(200~300円の)で使用することがであるがジおよびネガ型で作動始別に不安定な単点(ベンダント) 基が接近して存在するビニル系ポリマーと共に使われる。これらのビニル系ポリマーと共に使われる。これらのビニル系ポリマーと共に使われる。これらのビニル系ポリマーと共に使われる。これらのビニル系ポリマーと共に使われる。これらのビニル系ポリマーとは分解を受けてこれら前環体とに溶解性が非常に異なる生成物を生成する。

イトー(Ito) らのレジスト組成物を用いると育 効な結果が違反されうるが、これらのビニル系ポ リマーおよびそれらの故に不安定な環境されたモ ノマー性前駆体は市販されていない。さらに、ア リールオニウム塩を使用している核風正本な操作 条件下で充光した原理制に関係が生ずるため、ほ られたホトレジストの性能が関われることがある。 時には、ホトレジスト組成物中に安定剤を混入す ることによって、改良された環境が行られること

本発明の基礎となった本発明でもの免見は、不 販のボリマーをベースの以前として用いて、電子 ビーム、X はおよび 5 0 0 ~ 2 0 0 n mの両面の リンに対していませのホトレジスト組成物が製造 さきると表する化学的には合した数に不安定な互 を育する溶解が出いすーを使用することによって、 不常性から可溶性の状態に変換することができる。 ホトレジスト溶解数様は完全には理解されていないが、 取材を表する化学の状態に変換することができる。 ホトレジスト溶解数様に変換することができる。 ホトレジスト溶解数様に変換することができる。 ボーレジスト溶解数様に変換することができる。 ボーレジスト溶解数様に表生に理解されていないが、 無対を、の解析を表する。 変数な高解散性の関係性が近への変換に数に不 安定な高の数分解によっては成され、これにより。

水性塩基に可溶性の有機ポリマー(以後単に「ポ リャー」という) のいくつかとしては、たとえば、 フェノールブポラック樹脂、クレゾールノポラッ ク設証、クロロフェノールノボラック設施、メラ ミンーホルムアルデヒド樹脂、水溶性デンプン、 セルロースポリマー (たとえば、カルポキシメチ ルヒドロキシニチルセルロース、プロポキシル化 セルロース)、ポリアクリルアミド、ポリー2-ヒドロキシニチルメタクリレート、ポリメチルビ ニルニーテル、ポリニチレンオキシド、4ーヒド ロキシフェニルマレイミドと、スチレン、スチル ベン、ビニルエーテル類および4-ヒドロキシス チレンの中から選択されたものとのコポリマー、 ならびにポリー4ーピエルフェノール、ポリー4 -ヒドロキシーα-メチルスチレン、ポリアクリ ルアクリル設お上びポリメククリル酸のようなポ リマーがある。

本先明を交流する際に、水または水は塩基可溶性レジストを型値するのに使用することができる 数不変定性基で配換した肌能な化合物、すなわち 詰出されたホトレジスト領域が可溶化される。

発明の駆逐

本鬼明によって、水または水性塩は (世場住水 情報) に可溶なレジストを得るのに有用なレジスト ト組成物が世界される。この組成物は、重量で、 次の割合の成分からなる。

- (A) 有数容疑100型、ならびに、
- (B) 重量で、
 - (1) 平均分子屋 (MW) が200-20. 000であり、水または水は塩基に可溶 性の名類ポリマー100馬。
 - (2) 水または水性湿薬に不溶性でありかつ焼点が少なくとも100でであり、(1) 用の溶解禁止剤である、既に対して不安定な基本で重要された単純な化合物5~100 駅、および

(3) 有効量のアリールオニウム塩 からなる間形分5~85点。 -

本発明の実施に数し上記の所望のレジスト組成 物を類似するのに利用することができる水ミたは

溶解禁止剤(以後即に「禁止剤」という)の中に は、たとえばつぎに帯げるものがある。

本発明の禁止剤は分子及が約1000未満のも のが行ましい。それらは故に対して不安定な悪重 基をもってなり、その無重益はカルポン酸の t e Tt-ブチルエステルおよびフェノール類のtc r tープテルカーポネートが好ましい。 さらにこ れらの酸に不安定な基はトリチル、ペンジル、ペ ンズヒドリルおよび上記の禁止剤中に例示したた 路袋であってもよい。たとえば、トリアリールス ルポニウム塩、ジアリールクロロニウム塩、ジア リールプロモニウム塩、トリアリールセレノニウ ム塩、チオビリリウム塩、キサンチリウム塩、イ ミダゾリウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニ ウム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルスルホニ ウム塩、フェロセニウム塩、ジアソニウム塩、ト リアリールスルホオキソニウム塩、ジアリールヨ ードオキソニウム塩、フェナシルトリアリールホ スポニウム塩、フェナシルトリアルギルアンモニ ウム塩、フェナシルビリジニウム塩がある。その 他の例はチンベ(H.-J. Tispe) およびパウマン(H 、Bausann)によって接近(Adhesion)、9. 9 (1

9 8 4)に、またクリベロ(Crivello)によって米 関係終期 4、0 5 8、4 4 0 号、期 4、0 5 3、 4 0 1 号、期 4、0 6 9、0 5 5 号がよび削 4、 1 5 1、1 7 5 号(これらは水原町と同じ超受人 に加速されており、計画によって水制皿が中に含 まれるものとする)に形けられている。。 次に別のオニウム畑のいくつかの例を帯げる。

本允明の組成物は、有数指性、ポリマー、禁止 剤、および照射によって分解しうる間場別をプレ ンドすることによって製造することができる。

このレジスト組成物を到過する際、各員の成分の表別関係は特に重要ではない。ポリマー100 年につきは上州を約5~約100年、開始所を約0.5~約25 年間にある。 の、5~約25 年間にいると有効な精異が得られることが特別している。経ましい場合として、ポリマー100 年に対して開始列を5~10年、かつポリアー100 年に対して開始列を1~20年度

ここで育様物なという用語には、本発明を実施する思にレジスト組成物の登録に使用することができる育様物類をはまたは(1、2ージメトキシニクンジ(2ーメトキシニケル) ニーテル、酢酸1ーメトキシー2ープトラクロロニクン、酢酸1ーメトキシー2ープトル、グオキカン、メチルイソプテルケトン、シクロペキサノン、ロープタノール、ニチトン、シクロペキサノン、ロープタノール、ニチ

レングリコール、プロピレングリコール、酢酸ア ミルおよび酢酸プチルがある。

さらに本発明は、基板上にパクーン化されたレジストを製造する方法を提供する。この方法は、

- (1) 基板を本発明のレジスト組成物で処理、すなわちスピン塗布、咽病、溶液注型、またに浸溢 塗布してレジストー基度複合体を作成し、
- (2) このレジストー基板複合体を約35℃~1 80℃の範囲の温度にペーキングし、
- (3) 適用(堕布)されたレジストをパターン化された段式で照射し、
- (4) 無射されたレジストを約35℃~185℃ の範囲の温度に加熱し、
- (5) 煎射されたレジストを現在してパターン化されたレジスト基較複合体を生成せしめる ことからなる。

レジストー 基板 複合体 を双端するために本 条明 の方法を実施する際に 処理することができる 並収 の中には 用ークラッド (眩 虱) 試感体、シリコン (ケイ素) ウェハ、二酸化ケイカウェハ、アルミ ニワムおよびヒ化ガリウムがある。

本乗明の方差を支延する際に用いることができ 5 現在剤の例としてに塩基水溶液、たとえばN a O H 、 K O H S 上 び 水 数 化 テトラブチルアンモニ ク L の 水 溶液が ある。 典型的な現在液は、米 也 メ イン州 (Naine) 、 ニュートン社 (Nevton) 型のシップ プレー (Shipley) 、 本 国 ロード アイランド州 (Zho de Island)、 イースト・プロビデンス社 (East Pr ovideace) 型のフント (Hunt)、 および米田コキテ イカット州 (Connecticut) 、 フリングフェード社 (Yaillagford) 型の K T I である。

きらに、上足のオニク人地下なわら間始所は、 所定の被長の光の吸収を上くするため、またはオ ニク上地を吸収のないスペクトル部域に地域する ため、各種の光地感測と組合せて使用することが できるということが見出されている。上足の間か 用またはそれらの返合物と組合せて用いることが できる内型的な地域別としては、たとえばペンソ フェノン、2 - クロロチオキナントン、アントロン、9 - エトキシアントラセン、アントラセン、 ビレン、ペリレン、フェノチアジン、ペンジル、 アクリジンオレンジ、ペンソフラビン、セトフラ ビンーT、アントラキノン、9. 10 - ジフェニ ルアントラセン、9 - フルオレノン、ペンソフェ ノン、およびコロキンがある。

また、上記の地場別を水泉明の天海のほに用い される開始別と組合せて使用して電子ピーンおけて びとは照射下ならびに可収光またはUVの短射 でのホトレジストの応奉を修正することもできる。 本鬼明のレジスト組成物の考えられる応用例の いくつかとしては、たとえば回路板、集製回路。 たとえばポリメチルメタクリレートと組合せた多 板成物中には、変動四面別、表面活性消、反射防 止気持ちよび湿潤列を用いることもできる。

実施門1

市販の各種フェノール以脂(分子量約1.00 0) 1. 5 g 、 ジー t ープチルテレフタレート g スルホニウムヘキサフルオロホスフェート 6. 1 g、および1-Jトキシ-2-プロビルアセテー トもっしゃ使用してホトレジスト切成物を対応し た。これら各種のホトレジスト組成物を、予めへ キサメチルジシラザンで処理しておいたシリコン ウェハの上にスピンコートした。処理したウェハ を90℃で1/2時間ペーキングした。次にこれ らのウェハを蒔光して座を形成する照射は、サス (Suss)MA56 は 触 / 近 は ブリンクーを313 n mの近接モードで作動させ、薪出時間は10~4 0 秒、強度は 4、5 mW/cdとして行なった。 TS 光後ウェハを強制空気オーブン中で 6 0 砂間 1 1 0~130℃に加熱し、次に水とKT[35]現 **な別の混合物を用いて現像した。使用した市販の** 「フェノール製飾」と、現像液混合物および現像 注を次に示す。

フェノール機能 現虚剤/水

メタークレゾールノボラック 1:1 ポリビニルフェノール 5:1 (浸漬)

tープチルフェノール

5:1(記論)

これらのレジストを現象したところ、2~3.

实施例 2

以下のようにして禁止所の : - プチルナフタレン-2-カルポキンレートを鼓立した。

2ーナフトニ版51、5 r(0、3年ル)とチャールクロライド120回の混合物を1時間辺辺 した。通到のチオニルクロライドを除立した。符 られた関体をテトラヒドロフラン150mLに流 かし、カリウン・ブトキンド40r(0、35 モル)を増加しながら加えた。この活動が変す た後度形況合物を4時間辺辺し、冷却し、次いで水中に注いだ。門られた団体を通過して服め、水 で洗い、減圧下で乾燥した。この生成物をnーへ キサンで再結晶すると健康が 8 8 ~ 9 0 での対象 性の固体が得られた。この遺迹による生成物は t ープチルナフタレンー 2 ーカルボキシレートであ り、これに 8 8 米の数単で添られた。

実施例1の手頭に従い、メタークレソールノボラック図路1.5 c、tープチルナフタレン-2ーカルボキシレート0.5 c、ジフェニルー4ーオフェノキシフェニルスルホニウムへキナマルオロホスフェート0.1 c、および1-メトキシー2ープロビルアセチート5 m L を使用しておトレジスト組成物を製造した。実施例1の手順間をって作成した被互ジリコンウェハを、原制時間を15~40世として度が形成するようにUV 光で元米ジ型の全が従られた。

実施例 3

市販のメタークレゾールノボラック以前をジー はっプチルテレフタレートまたははっプチルナフ タレン- 2 - カルボキシレートと共に用いて別のホトレジスト組成的を超遠した。ジー・一プチルテレフタレート高析禁止滞を用いてホトレジストを凝立する既には、メタークレゾールノボラック
TM 所 1 - 5 e 、 ポ止所 0 . 5 e 、 4 - メトキシフ・ユールフェニルヨードニクムトリフルオロメチルスルホキート 0 . 1 e 、 および光暗感剤として 9 - フルオレノン 0 . 0 3 e e を使用した。

1 - ブチルナフクレン-2 - カルボキシレート を用いたホトレジストを、メタークレゾールノボ ラック級第1.5 c、然止到0.5 c、 4 - メト チンフュニルフェニルヨードニウムトリフルオロ メナルスルホキート0.1 c、光均感効としての ペリレン0.01 c、おとび1-メトキシー2 -プロピルアセテート5 m L と組合せた。

上記のホトレジスト組成物を実起例1の手順に 定ってシリコンウェハ上にスピンコートした。ジ フィーブチルテレフタレートは止所と9 一カリン夫地感所を含存するホトレジスト組成物は 3.13 nmで5 b間無難し、1 ープチルナフタレ

関系下でカリウム(- プトキシド3.9 g (0.0) 135キル)を加えた。この起立物を5分間はたし、ジー・一プチルジカーボネート8.3 g (0.0) 15キル)を加えた。設合物を2時間設計した。次にこの混合物を水水中に注ぎ、エチルアセテートで三回抽出した。一切にした有政級を水で三回、次に触和食塩水で洗浄した後煮水変数ナトリウム上で表出した。次いた。結晶性の同様が行られ、これを石油ニーデルで同時点した後減圧下で乾燥した。 磁点が 14~15での1-ブチルナフチルカーボネートが収出 5 3 %で行られた。

災超例1の季度に従い、初収のメタークレソールノボラック以路1.2c、(ープチルー2ーナフチルカーボネート0.8c、ジフュニルー4ーチオフェノキシフェールスルホニウムへキサフルコロスフェート0.1cをリーメトトレジスト組成物を設立した。フェバにスピンコートし、実達例1に2はしたようにして20~40円式光

班 正 网	光增感期	UY 2 (na
ジーヒープチル	9-フルオレノン	- 313
テレフタレート		
t-ブチルナフタレ	ベリレン	405-436
ン-2ーカルポキシ		365
レート		

上記の条件下KT [350現 及液中でレジスト を加工処理した。1μmの段が解除できた。

灭艇例 4

な止対の (一ブチルー 2 ーナフチルカーボネートを次の手順によって型造した。

2-ナフトール 5 g (0.35モル) モテトラヒドロフラン 9 0 m L にねかした溶液に、登当学

し、125でで30~60世間ペーキングした。 ホトレジストをKT!351と水の1:2.5違 合物中で1分間現在すると、くっきりした2μm のライン/スペースが切られた。

尖旋附 5

実施列1の手順に従い、m-クレゾールノボラフ 2 個 5 1 2 5 、 4 - 1 - ブトキシーローピフェール 0 8 5 、ジフェニルー4 - チオフェノキシー1 - フェニルスルホニウムへキサフルオロホスフェート 0 . 1 を 3 ご 1 - メトキシー 2 - ブロビルア セテート 5 m L を 切したワェハを 3 1 3 n m の U V に 2 0 ~ 4 0 均間 5 元 と 、 1 2 5 で 7 3 0 ~ 5 0 り間 ペーキングし、K T I 3 5 1 と 水の 1 : 1 混合物に 没 泣 して、くっきりと K 位きれた 3 μ の ライン/スペースを けた。

艾拉門 6

市販のメタークレゾールノボラック以路1.5

ま、1-ブチル-1H-インデン-3-カルボキ シレート300 mt. ジフュニル-1- キナフュー キンフュニルスルホニウムへキナフルオロホスフ ュート100 mt および1-ノトキシ-2-ブロビ ルアセテート5 m Lを用いてホトレジスト組成財 を製造した。このホトレジストを実施例1に定成 したようにしてスピンコートし照耐した。313 nmで15~20時間照射し、125でで30~ 50時間ペーキングし、Kで1351現欧河と水 の1:1治版のライン/ごスペースを符た。

艾拉例 7

币取のメタークレゾールノボラック、 t ー アチ ルアダマンクンー 1 ー カルボキンレート、 5 種の 開出期、および 1 ー メトキシー 2 ー プロピルアセ テートを用いてホトレジスト組成物を製造した。 これらのホトレジスト組成物のうちのあるものは、 メタークレゾールノボラック 1. 5 c、 t ー ブチ ルアグマンクンー 1 ー カルボキシレート 5 0 0 ec.

实施例 9

天経列8のmークレゾールノボラック問題3c をメチルエチルケトン10m Lに溶解した。沿ら れた溶液に、 t ープチルー2 ーナフクレンカルボ

ジフェニルーィーチオフェノキシフェニルスルホ ニウムヘキサフルオロホスフェート100 mc、お よびしーメトキシー2ープロビルアセテート6 m しを共にプレンドして作成じた。別のホトレジス トの場合では、メクークレゾールノボミック以給 5m、は止剤を500m、4-メトキシフ ェニルーヨードニウムヘキサフルオロホスフェー トを110mおよび1ーメトキシー2ープロピル アセテートを5mL使用した。これら各種のホト レジスト組成物をすでに記載したようにしてシリ コンウェハに望布し、5.22mW/dg 改定で、 3 1 3 n m T 1 0 ~ 1 5 D M . 2 5 4 n m T 2 ~ 3 抄間 55 光して 改を形成した。このレジストを支 施桝1の手順に従って加工した。スルホニウム含 有ホトレジストでは3μm、ヨードニウム含有ホ トレジストでは 2. 5 µ mの解放度が得られた。

吴起阿 8

mークレゾールノボラック器斯 [シェネクタディー・ケミカルズ(Schenectady Chemicals) 烈 H

上記の結果は本条明の実施の際に使用することができる非常に多くの変形のうちのは人の数例に 関するだけであるが、本化明によって実施例の 両に足嫌したずっと広範囲のポリマー、 洗止剤 お よび開始剤を使用することができるしのである。

> れが出現人ゼキ うん・エレクト チック・カンパニイ 代理人 (7630) 生 沼 徳 二